

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-213301

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl.

B22F 1/00  
C22C 27/02  
H01G 9/052

(21)Application number : 2002-011824

(71)Applicant : KAWATETSU MINING CO LTD

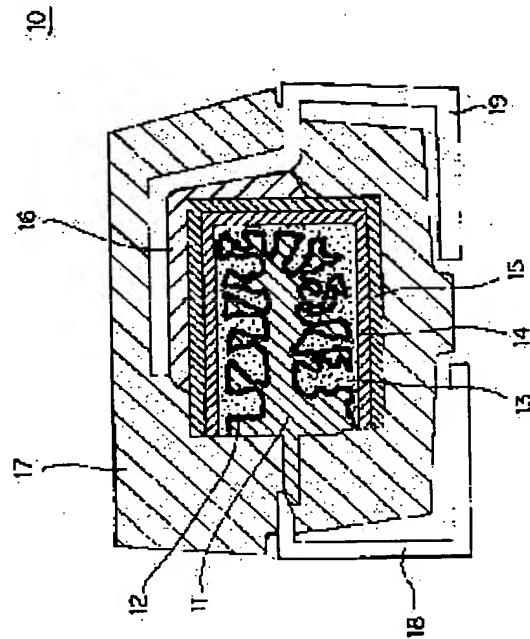
(22)Date of filing : 21.01.2002

(72)Inventor : SATO NOBUYUKI  
EBATO OSAMU  
SAITO KAN  
KIRIHARA OSAMU

## (54) NIOBIUM POWDER, AND SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce a leakage of current and improve an electrostatic capacity in a solid electrolytic capacitor by adding trace constituents to niobium powder, and to manufacture an electrolytic capacitor having the increased electrostatic capacity and a reduced loss factor.  
**SOLUTION:** The niobium powder having a composition consisting of 1 to 600 ppm hydrogen, 1 to 200 ppm carbon or 1 to 50 ppm nickel and the balance essentially niobium is used as a raw material. A sintered compact of the niobium powder is formed as an anode inside the solid electrolytic capacitor 10.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-213301

(P2003-213301A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	R 4 K 0 1 8
			Y
C 2 2 C 27/02	1 0 2	C 2 2 C 27/02	1 0 2 Z
H 0 1 G 9/052		H 0 1 G 9/05	K
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-11824 (P2002-11824)

(22) 出願日 平成14年1月21日 (2002.1.21)

(71) 出願人 000200301

川鉄鉱業株式会社

東京都台東区蔵前2丁目17番4号

(72) 発明者 佐藤 信之

千葉県千葉市中央区新浜町1番地 川鉄鉱業株式会社技術研究所内

(72) 発明者 江波戸 修

千葉県千葉市中央区新浜町1番地 川鉄鉱業株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100079175

弁理士 小杉 佳男 (外1名)

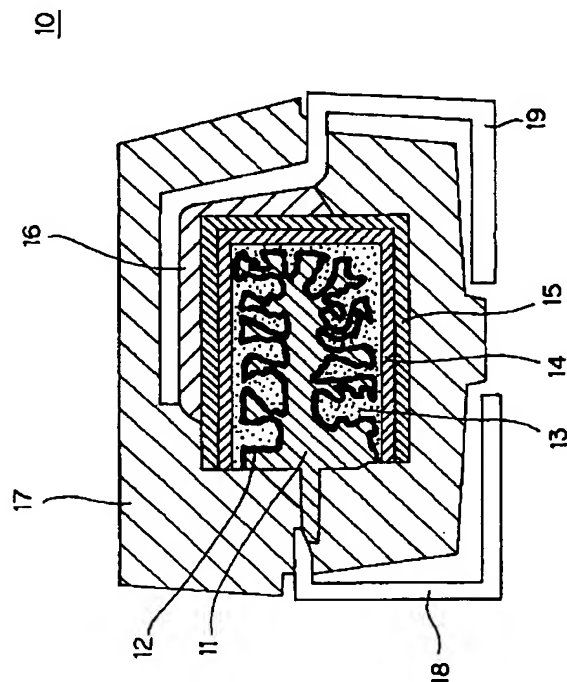
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニオブ粉末及び固体電解コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 ニオブ粉末に微量成分を添加することによって、固体電解コンデンサのリーク電流の低減、静電容量の向上を図り、静電容量が大きく、損失係数の小さい電解コンデンサを製造する。

【解決手段】 水素を1~600ppm、炭素を1~200ppm又はニッケルを1~50ppm含有し、残部が実質的にニオブであるニオブ粉末を原料として、その焼結体を固体電解コンデンサ10内部にアノードとして形成した。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 水素を 1～600ppm 含有し、残部が実質的にニオブであることを特徴とするニオブ粉末。

【請求項 2】 炭素を 1～200ppm 含有し、残部が実質的にニオブであることを特徴とするニオブ粉末。

【請求項 3】 ニッケルを 1～50ppm 含有し、残部が実質的にニオブであることを特徴とするニオブ粉末。

【請求項 4】 請求項 1、2 または 3 に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体をコンデンサ内部にアノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、ニオブ粉末の組成及びこれを用いて形成した固体電解コンデンサに関する。

**【0002】**

【従来の技術】 近年、高い静電容量を有する固体電解コンデンサのアノードとして、ニオブが注目されている。図 1 に固体電解コンデンサの縦断面図を模式的に示した。固体電解コンデンサ 10 はニオブ 11、酸化ニオブ 12、固体電解質 13、グラファイト 14、銀 15 が積層された構造となっている。この固体電解コンデンサ 10 は、ニオブ粉末を約 1000～1400℃で焼結し、多孔性の焼結体を製造した後、化成処理して、ニオブ 11 の表面に酸化ニオブ 12 を形成させ、次に、固体電解質 13、グラファイト 14、銀 15 を形成した後、最後にニオブ 11 にアノード 18（外部端子）を接続し、銀 15 に導電性接着剤 16 を介してカソード 19（外部端子）を接続後、樹脂モールド 17 を施し、エージング工程を経て製造されている。

【0003】 従来、固体電解コンデンサ用として用いられているニオブ粉末は、特開昭 64-73009 号公報および特開平 6-25701 号公報に記載されているように、極めて高純度のものが要求されていた。純度に関して、特開昭 64-73009 号公報には具体的な数値は記述されていないが、特開平 6-25701 号公報には酸素が 5000ppm 未満で、非酸化物不純物の総合計が 5000ppm 未満と記述されている。しかしながら具体的には非酸化物不純物の名称や含有量に関する記述はない。

【0004】 ところが最近になって、ニオブ粉末に特定の元素を添加することによって性能が向上することが、特開 2000-226607 号公報に記載されている。具体的な記述内容は、以下の通りである。窒素、燐、硼素、硫黄、珪素、フッ素、イットリウム、マグネシウム等の公知の元素から選ばれた 1 種類以上のドーパントを添加する。これらの元素はニオブの粉末を焼結する過程でインヒビタとして働き、アノードの容量を高める作用があり、さらに化成酸化膜の膜質を改良する効果がある。これらの元素はアルゴンガス又は水素ガスをキャリ

アガスとして、単体あるいは水素により還元される化合物として添加する。添加量は、通常ニオブに対して 1000ppm 以下の量である。しかしながら、添加物の種類、量とその具体的な効果は定量的には示されていない。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ニオブ粉末に微量成分を含有させることによって、リーク電流が小さく、かつ静電容量の大きな固体電解コンデンサに適したニオブ粉末を提供すること、これを用いた固体電解コンデンサを提供することを目的とするものである。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】 本発明は、ニオブ粉末に水素、炭素、又はニッケルを適量含有させることによって、上記目的を達成することができることを知見し、完成されたものである。すなわち、本発明の第 1 の発明は、水素を 1～600ppm 含有し、残部が実質的にニオブであることを特徴とするニオブ粉末である。水素含有量が 1ppm 未満では、リーク電流が多く、また静電容量が十分大きくならないので 1ppm 以上と規定した。1～600ppm の範囲では、リーク電流が少なく、静電容量も最大値を示し、水素含有量が 600ppm を越えると、かえってリーク電流が増加し静電容量も減少するので、上限を 600ppm とした。

【0007】 本発明の第 2 の発明は、炭素を 1～200ppm 含有し、残部が実質的にニオブであることを特徴とするニオブ粉末である。炭素含有量が 1ppm 未満では、リーク電流が多く、静電容量が十分でなく、一方、炭素含有量が 200ppm を越えると、かえってリーク電流が増加し静電容量も減少するので、上限を 200ppm とした。

【0008】 本発明の第 3 の発明は、ニッケルを 1～50ppm 含有し、残部が実質的にニオブであることを特徴とするニオブ粉末である。ニッケル含有量が 1ppm 未満では、リーク電流が多く、静電容量が十分でなく、一方、ニッケル含有量が 50ppm を越えると、かえってリーク電流が増加し静電容量も減少するので、上限を 50ppm とした。

【0009】 また、本発明の第 4 の発明として、上記の水素を 1～600ppm 含有したニオブ粉末、炭素を 1～200ppm 含有したニオブ粉末、又はニッケルを 1～50ppm 含有したニオブ粉末の何れかを原料として、焼結体をコンデンサ内部にアノードとして形成して構成したことを特徴とする固体電解コンデンサを提供する。

【0010】 従来知られているニオブ粉末は 1 次粒子の平均粒径が小さく、例えば、50nm（0.050μm）未満又は 50～150nm（0.050～0.150μm）であり、このような微細なニオブ粉末を焼結してアノードを形成すると、焼結体用としては粒子が小さ

すぎる欠点があり、化成処理工程においてニオブが酸化膜となって消費されるため、酸化しないニオブの量が減少する。従って電極面積が減少し、超高容量のコンデンサを得ることができない。そこで本発明の第1～第3の発明では、1次粒子の平均粒径を0.150 $\mu\text{m}$ 超、2 $\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。ニオブ粒子が大きすぎると、焼結体としたときに、焼結が進行し難い。なお、1次粒子とは、SEM顕微鏡観察下で単体粒子として捉えられる凝集していない粒子を言う。平均粒径とは粒子数の50%粒子径である。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0012】ニオブ粉末を用いて、以下に記載する方法によって固体電解コンデンサを作製し、そのリーク電流および静電容量を測定した。0.2gのニオブ粉末に陽極に用いる $\phi 0.5\text{mm}$ のニオブ線材を埋め込みプレス成型してペレットを作成した。プレス時の荷重は50～150MN/ $\text{m}^2$ 、プレス体の嵩密度は2800～3200kg/ $\text{m}^3$ とした。作製したペレットを、炉内圧力 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下、温度1000～1400 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した。焼成後のサンプルを0.8質量%リン酸水溶液中に浸漬させ、電圧20Vを6時間印加し、ペレット表面に化成皮膜を生成させた。その後40質量%硫酸水溶液で、ニオブコンデンサのリーク電流および静電容量を測定した。リーク電流は測定電圧14Vで5分間後の電流値を測定した。また静電容量はバイアス電圧1.5Vの条件で測定した。

【0013】固体電解コンデンサ用ニオブ粉末の製造方法としては、五塩化ニオブのマグネシウム、ナトリウム、あるいは水素による還元、フッ化ニオブのナトリウムによる還元、酸化ニオブの炭素あるいはアルミニウムによる還元等によって製造することができる。

【0014】以下、実施例を挙げて本発明の具体例を説明する。

【0015】（実施例1～3、比較例1～2）五塩化ニオブの水素還元によりニオブ粉末を作製した。このニオブ粉末を水素ガス雰囲気中、温度1100 $^{\circ}\text{C}$ で時間を変化させながら加熱処理し、ニオブ粉末への水素の導入量を調整した。水素量は熱伝導方式ガス分析計を用いて測定した。その後、前述したようにコンデンサを作製し、リーク電流および静電容量の値を測定した。結果を表1に示す。水素含有量が1ppm～600ppmの範囲ではリーク電流が少なく、静電容量が大きい。この上下限を外れると成績不良となる。

【0016】（実施例4～5、比較例3～4）酸化ニオブのアルミニウム還元によりニオブ粉末を作製した。このニオブ粉末へのナフタレンの添加量を種々変化させ、温度1100 $^{\circ}\text{C}$ で所定時間加熱処理し、ニオブ粉末への炭素の導入量を調整した。炭素量は燃烧赤外吸収分析装置で測定した。その後前述したようにコンデンサを作製し、リーク電流および静電容量の値を測定した。結果を表2に示す。炭素含有量が1ppm～200ppmの範囲ではリーク電流が少なく、静電容量が大きい。1ppm未満及び200ppmを越えるとリーク電流が多くなり、静電容量が小さくなる。

【0017】（実施例6～7、比較例5～6）酸化ニオブのアルミニウム還元によりニオブ粉末を作製した。このニオブ粉末へのニッケルカルボニルの添加量を種々変化させ、温度1100 $^{\circ}\text{C}$ で所定時間加熱処理し、ニオブ粉末へのニッケルの導入量を調整した。ニッケル量はプラズマ励起質量分析装置で測定した。その後前述したようにコンデンサを作製し、リーク電流および静電容量の値を測定した。結果を表3に示す。ニッケル含有量が1ppm～50ppmの範囲ではリーク電流が少なく、静電容量が大きく好成績である。この範囲外では、性能が低下する。

#### 【0018】

【表1】

	水素含有率 (ppm)	リーク電流 ( $\mu\text{A}/\mu\text{F}$ )	静電容量 ( $\mu\text{FV}/\text{g}$ )	1次粒子の 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
比較例1	0.5	0.015	70,500	0.5
実施例1	5	0.0088	75,000	0.7
実施例2	200	0.0083	76,000	0.5
実施例3	550	0.0087	75,500	0.6
比較例2	700	0.018	69,000	0.6

#### 【0019】

【表2】

	炭素含有率 (ppm)	リーク電流 ( $\mu\text{A}/\mu\text{F}$ )	静電容量 ( $\mu\text{FV}/\text{g}$ )	1次粒子の 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
比較例3	0.5	0.015	70,500	0.3
実施例4	3	0.0080	77,000	0.4
実施例5	180	0.0087	78,000	0.4
比較例4	250	0.020	73,500	0.4

【0020】

【表3】

	ニッケル含有率 (ppm)	リーク電流 ( $\mu\text{A}/\mu\text{F}$ )	静電容量 ( $\mu\text{FV/g}$ )	1次粒子の 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
比較例5	0.5	0.012	70,000	0.4
実施例6	2	0.0088	75,000	0.4
実施例7	40	0.0086	75,000	0.4
比較例6	60	0.028	65,000	0.5

【0021】

【発明の効果】本発明は、ニオブ粉末に特定の成分を所定量含有させることによって、リーク電流が小さく、かつ静電容量の大きな固体電解コンデンサを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】固体電解コンデンサの模式的断面図である。

【符号の説明】

10 固体電解コンデンサ

11 ニオブ

12 酸化ニオブ

13 固体電解質

14 グラファイト

15 銀

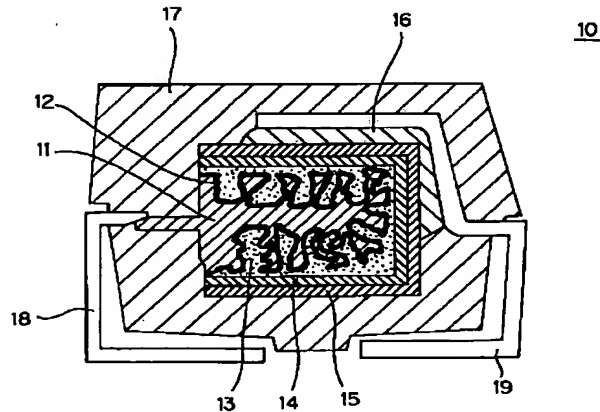
16 導電性接着剤

17 樹脂モールド

18 アノード

19 カソード

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 敢

千葉県千葉市中央区新浜町1番地 川鉄鋳  
業株式会社技術研究所内

(72)発明者 桐原 理

千葉県千葉市中央区新浜町1番地 川鉄鋳  
業株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4K018 AA40 BA20 CA11 DA11 FA27  
KA39